

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

English abstract
of Document 2)

(11)Publication number : 2000-243384

(43)Date of publication of application : 08.09.2000

(51)Int.Cl.

H01M 4/04

H01M 4/02

H01M 4/62

H01M 10/40

(21)Application number : 11-042689

(71)Applicant : TOSHIBA BATTERY CO LTD

(22)Date of filing : 22.02.1999

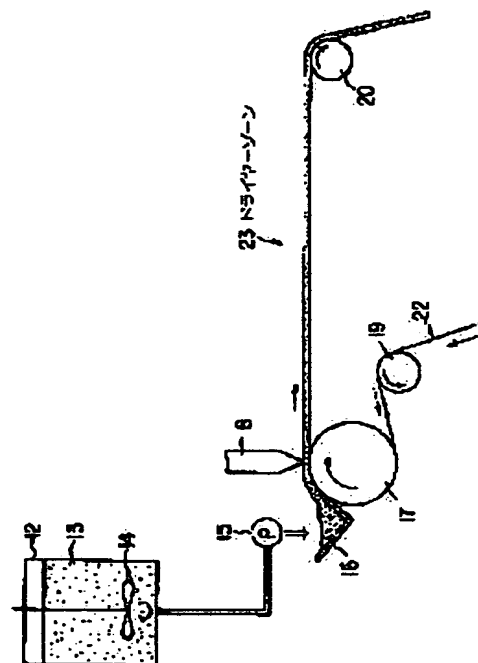
(72)Inventor : KUMAGAI KATSUYA
KAIDO HIDEKI
FUJIWARA AIICHIRO
KANO KOJI

(54) MANUFACTURE OF POSITIVE ELECTRODE MATERIAL FOR POLYMER LITHIUM SECONDARY BATTERY

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method for manufacturing a positive electrode material for a polymer lithium secondary battery in which paste can be uniformly applied to a current collector or a film forming sheet for a long period with improved mass-productivity.

SOLUTION: In a method for manufacturing a positive electrode material for a polymer lithium secondary battery having the structure in which a positive electrode layer having a nonaqueous electrolyte not impregnated therein and including a polymer having the function of holding active material and the nonaqueous electrolyte is carried on a current collector, paste 13 including the active material and the polymer is supplied in agitation to a device for applying the paste 13 to the current collector or a film forming sheet.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

Document 2)

(JP-A-2000-243384)

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-243384

(P2000-243384A)

(43) 公開日 平成12年9月8日 (2000.9.8)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード* (参考)
H 0 1 M	4/04	H 0 1 M	A 5 H 0 0 3
	4/02		C 5 H 0 1 4
	4/62		Z 5 H 0 2 9
	10/40	10/40	B

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願平11-42689

(22) 出願日 平成11年2月22日 (1999.2.22)

(71) 出願人 000003539

東芝電池株式会社

東京都品川区南品川3丁目4番10号

(72) 発明者 熊谷 勝哉

東京都品川区南品川3丁目4番10号 東芝電池株式会社内

(72) 発明者 海藤 英樹

東京都品川区南品川3丁目4番10号 東芝電池株式会社内

(74) 代理人 100058479

弁理士 鈴江 武彦 (外6名)

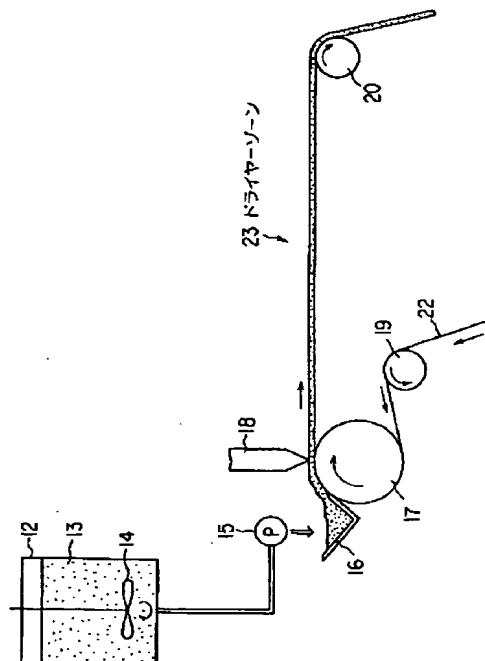
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリマーリチウム二次電池用正極素材の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 ベーストを集電体あるいは製膜用シートに長期間に亘り均一に塗布することができ、量産性が向上されたポリマーリチウム二次電池用正極素材の製造方法を提供することを目的とする。

【解決手段】 活物質及び非水電解液を保持する機能を有するポリマーを含む非水電解液未含浸の正極層が集電体に担持された構造のポリマーリチウム二次電池用正極素材の製造方法において、前記活物質及び前記ポリマーを含むペーストを集電体あるいは製膜用シートに塗布するための塗工手段に前記ペーストを攪拌しながら供給することを特徴とする。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】 活物質及び非水電解液を保持する機能を有するポリマーを含む非水電解液未含浸の正極層が集電体に担持された構造のポリマーリチウム二次電池用正極素材の製造方法において、

前記活物質及び前記ポリマーを含むペーストを集電体あるいは製膜用シートに塗布するための塗工手段に前記ペーストを攪拌しながら供給することを特徴とするポリマーリチウム二次電池用正極素材の製造方法。

【請求項 2】 活物質及び非水電解液を保持する機能を有するポリマーを含む非水電解液未含浸の正極層が集電体に担持された構造のポリマーリチウム二次電池用正極素材の製造方法において、

前記活物質及び前記ポリマーを含むペーストを調製する工程と、

前記ペーストを攪拌しながらペースト収容容器に供給する工程と、

前記容器内のペーストを前記集電体あるいは製膜用シートに付着させ、前記ペーストが付着された集電体あるいは製膜用シートをスリットに通過させることにより前記ペーストを集電体あるいは製膜用シートに塗布する工程とを具備することを特徴とするポリマーリチウム二次電池用正極素材の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、ポリマーリチウム二次電池用正極素材の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 近年、電子機器の発達にともない、小型で軽量、かつエネルギー密度が高く、更に繰り返し充放電が可能な非水電解液二次電池の開発が要望されている。このような二次電池としては、リチウムまたはリチウム合金を活物質とする負極と、モリブデン、バナジウム、チタンあるいはニオブなどの酸化物、硫化物もしくはセレン化物を活物質として含む正極と、非水電解液とを具備したリチウム二次電池が知られている。

【0003】 また、最近では負極に例えばコークス、黒鉛、炭素繊維、樹脂焼成体、熱分解気相炭素のようなリチウムイオンを吸蔵放出する炭素質材料を含むものを用い、正極としてリチウムコバルト酸化物やリチウムマンガニ酸化物を含むものを用いるリチウムイオン二次電池の開発、商品化が活発に行われている。

【0004】 ところで、二次電池のさらなる軽量化及び小型化を目的として、例えば米国特許公報第 5, 296, 318 号に開示されているように、ポリマーリチウム二次電池が開発されている。ポリマーリチウム二次電池は、例えば、以下に説明する方法で製造される。すなわち、活物質、可塑剤及び非水電解液を保持する機能を有するポリマーを含む非水電解液未含浸の正極層が集電体に担持された構造の正極素材と、活物質、可塑剤及び

非水電解液を保持する機能を有するポリマーを含む非水電解液未含浸の負極層が集電体に担持された構造の負極素材との間に、可塑剤及び非水電解液を保持する機能を有するポリマーを含む非水電解液未含浸の電解質層素材を配置し、これらを一体化し、非水電解液未含浸の発電要素を作製する。次いで、前記発電要素から前記可塑剤を除去し、非水電解液を含浸させた後、例えば水分に対してバリア機能を有するフィルム材料からなる外装材で密封することによりポリマーリチウム二次電池を得る。

このポリマーリチウム二次電池は、非水電解液がポリマーに保持されていることから実質的に液体成分を含まず、かつ正負極及び電解質層が一体化されているため、外装材にフィルム材料のような簡易なものをを用いることができる。このため、前記二次電池は、薄形、軽量で、かつ安全性に優れるという特長を有する。

【0005】 ところで、前記正極素材は、活物質、可塑剤及び非水電解液を保持する機能を有するポリマーを有機溶媒の存在下で混練することによりペーストを調製し、前記ペーストを集電体に塗布することにより作製されるか、あるいは前記ペーストを製膜して非水電解液未含浸の正極層を形成し、前記正極層を集電体に加熱融着することにより作製される。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、このような方法によると、塗布・製膜工程の待機中に前記ペーストの粘度が上昇してゲル化し、均一な厚さに塗布することができないという問題点を生じる。正極層の厚さが不均一であると、充放電反応が発電要素において不均一に生じるため、サイクル寿命のような電池特性が低下する。ペーストのゲル化は、二次電池の高容量化を図るためにペースト中の活物質量を多くすると顕著に生じる。また、ペースト調製後、ゲル化する前に直ちに塗布・製膜を行う方法も考えられるものの、このような方法は量産性に劣る。

【0007】 本発明は、ペーストを集電体あるいは製膜用シートに長期間に亘り均一に塗布することができ、量産性が向上されたポリマーリチウム二次電池用正極素材の製造方法を提供しようとするものである。

【0008】

【課題を解決するための手段】 本発明に係るポリマーリチウム二次電池用正極素材の製造方法は、活物質及び非水電解液を保持する機能を有するポリマーを含む非水電解液未含浸の正極層が集電体に担持された構造のポリマーリチウム二次電池用正極素材の製造方法において、前記活物質及び前記ポリマーを含むペーストを集電体あるいは製膜用シートに塗布するための塗工手段に前記ペーストを攪拌しながら供給することを特徴とするものである。

【0009】 本発明に係るポリマーリチウム二次電池用正極素材の製造方法は、活物質及び非水電解液を保持す

る機能を有するポリマーを含む非水電解液未含浸の正極層が集電体に担持された構造のポリマーリチウム二次電池用正極素材の製造方法において、前記活物質及び前記ポリマーを含むペーストを調製する工程と、前記ペーストを攪拌しながらペースト収容容器に供給する工程と、前記容器内のペーストを前記集電体あるいは製膜用シートに付着させ、前記ペーストが付着された集電体あるいは製膜用シートをスリットに通過させることにより前記ペーストを集電体あるいは製膜用シートに塗布する工程とを具備することを特徴とするものである。

【0010】

【発明の実施の形態】まず、本発明に係る方法で製造される正極素材が用いられるポリマーリチウム二次電池を図1を参照して説明する。

【0011】すなわち、ポリマーリチウム二次電池は、正極1と、負極2と、前記正極1及び前記負極2の間に配置される電解質層3とが一体化されたものを主体とする発電要素を備える。前記正極1は、多孔質集電体4と、前記集電体4の両面に接着された正極層5とからなる。一方、前記負極2は、多孔質集電体6と、前記集電体6の両面に接着された負極層7とからなる。带状の正極端子8は、前記各正極1の集電体4を带状に延出したものである。一方、带状の負極端子9は、前記負極2の集電体6を带状に延出したものである。例えば带状アルミニウム板からなる正極リード10は、前記2つの正極端子8と接続されている。例えば带状銅板からなる負極リード（図示しない）は、前記負極端子9と接続されている。このような構成の発電要素は、水分に対してバリア機能を有する外装材11内に前記正極リード10及び前記負極リードが前記外装材11から延出した状態で密封されている。

【0012】この二次電池は、以下に説明する方法により製造される。

【0013】（第1工程）正極素材、負極素材及び電解質層素材を作製する。

【0014】＜正極素材＞この正極素材は、活物質及び非水電解液を保持する機能を有するポリマーを含む非水電解液未含浸の正極層が多孔質集電体に担持された構造を有する。

【0015】以下に正極素材の作製方法を説明する。

【0016】（1）活物質、非水電解液を保持する機能を有するポリマー及び可塑剤からなる正極材料を溶媒中で混合することによりペーストを調製する。

【0017】前記活物質としては、種々の酸化物（例えば LiMn_2O_4 などのリチウムマンガン複合酸化物、二酸化マンガン、例えば LiNiO_2 などのリチウム含有ニッケル酸化物、例えば LiCoO_2 などのリチウム含有コバルト酸化物、リチウム含有ニッケルコバルト酸化物、リチウムを含む非晶質五酸化バナジウムなど）や、カルコゲン化合物（例えば、二硫化チタン、二硫化

モリブテンなど）等を挙げることができる。中でも、リチウムマンガン複合酸化物、リチウム含有コバルト酸化物、リチウム含有ニッケル酸化物を用いるのが好ましい。

【0018】前記ポリマーは、非水電解液を保持する機能の他に結着機能を有していることが望ましい。かかるポリマーとしては、例えば、ポリエチレンオキサライド誘導体、ポリプロピレンオキサライド誘導体、前記誘導体を含むポリマー、ポリテトラフルオロプロピレン、ビニリデンフロライド（VdF）とヘキサフルオロプロピレン（HFP）との共重合体、ポリビニリデンフロライド（PVdF）等を用いることができる。中でも、VdF-HFP共重合体が好ましい。

【0019】前記可塑剤としては、例えば、ジブチルフタレート（DBP）やジオクチルフタレート（DOP）のようなフタル酸系、トリクレジルホスフェート（TCP）やトリオクチルホスフェート（TOP）のようなリン酸系等を挙げることができる。特に、溶媒抽出で除去されやすく、かつ発電要素への非水電解液の含浸が容易になることからフタル酸系が好ましい。

【0020】正極の導電性を向上させる観点から前記正極材料に導電性材料を添加しても良い。前記導電性材料としては、例えば、人造黒鉛、カーボンブラック（例えば、アセチレンブラック、ファーネスブラック、ケッチェンブラックなど）、ニッケル粉末等を挙げることができる。

【0021】前記溶媒としては、前記ポリマーの溶解度が高い有機溶媒が好ましい。具体的には、アセトン、メチルエチルケトンなどのケトン類、N-メチルピロリドンなどのアミド類等を挙げることができる。特に、沸点や乾燥温度の点からアセトン、N-メチルピロリドンが好ましい。

【0022】前記活物質の配合量は、35～46重量%の範囲にすることが好ましい。これは次のような理由によるものである。配合量を35重量%未満にすると、高い正極容量を得られなくなる恐れがある。一方、配合量が46重量%を超えると、塗布中にペースト粘度が上昇するのを十分に抑制することが困難になる恐れがある。配合量のより好ましい範囲は、38～44重量%である。

【0023】前記活物質の配合量を35～46重量%の範囲にする際、前記溶媒の配合量は35～55重量%の範囲にすることが望ましい。これは次のような理由によるものである。前記溶媒の配合量を35重量%未満にすると、塗布中にペースト粘度が上昇するのを十分に抑制することが困難になる恐れがある。一方、前記溶媒の配合量が55重量%を超えると、ペーストの粘度が低くなるため、塗布の際にペーストがだれてしまい、ペーストを均一に塗布することが困難になる恐れがある。配合量のより好ましい範囲は、40～50重量%である。

【0024】製造コストの削減を図る観点から、前記ペーストの調製は空気中で行うことが望ましい。空気中で行う場合、湿度（相対湿度）は、60%以下にすることが好ましい。湿度が60%を超えると、塗布中にペースト粘度が上昇するのを十分に抑制することが困難になる恐れがある。

【0025】前記ペーストを調製する際、正極材料の一部が凝集し、ペースト中に凝集物が含まれることがある。このようなペーストを用いた正極素材から作製されたポリマーリチウム二次電池は、反応不良を生じることがある。このため、前記ペーストは、前記凝集物を除去するための濾過処理が施されていることが望ましい。

【0026】（2） まず、この工程で用いる塗工装置を説明する。図2に示すように、ペースト貯蔵タンク12内には、前述した（1）の工程で調製されたペースト13が収容されている。例えば攪拌羽根からなる攪拌機14は、前記貯蔵タンク12内に配置されている。ポンプ15は、前記貯蔵タンク12に接続されている。塗工手段としてのナイフコーターは、バックロール17とのギャップ調整可能な上下制御のドクターブレード18を有する。巻きだし側及び巻き取り側に数個のフリーローラを介し、走行を安定させ、巻き取り側駆動部で走行速度を調整するペースト収容容器16は、前記バックロール17の手前にバックロール17と近接するように配置されている。前記ドクターブレード18は、前記バックロール17の上方に配置されている。前記ドクターブレード18と前記バックロール17間の距離を変えることにより帯状基材22に塗布されるペーストの厚さを調節することができる。また、この塗布装置は、バックロール17と巻き取り側フリーローラ20との間に乾燥機（ドライヤーゾーン23）を具備している。ペーストが塗布された帯状基材22が前記ドライヤーゾーン23を通過すると、塗布されたペースト中の溶剤は除去され、乾燥膜を得ることができる。

【0027】このような装置において、攪拌羽根14を回転させることによりペースト貯蔵タンク12内に収容されたペースト13を攪拌する。一方、例えば多孔質集電体からなる帯状基材22を巻きだし側ローラ19からバックロール17を介し巻き取り側に搬送する。攪拌羽根14による攪拌を続行させながらタンク12内のペーストをポンプ15を用いてペースト収容容器17内に供給する。帯状基材22がバックロール17まで搬送されると、前記帯状基材22に前記ペースト13が付着する。前記ペースト13が付着した帯状基材22がバックロール17とドクターブレード18とにより形成されたスリットを通過すると、前記帯状基材22にペースト13が所望の厚さで塗布される。ペースト13が所望厚さに塗布された帯状基材22は、巻き取り側フリーローラ20に到達するまでの間にドライヤーゾーン23において乾燥される。

【0028】前記多孔質集電体には、例えば、アルミニウムまたはアルミニウム合金からなるメッシュ、エキスパンドメタル、パンチドメタル等を用いることができる。前記多孔質集電体は、ペーストとの密着性を向上させるため、予めアンカー処理が施されていてもよい。

【0029】製造コストの削減を図る観点から、前記塗布工程は空気中で行うことが望ましい。空気中で行う場合、湿度（相対湿度）は、前述した（1）工程で説明したのと同様な理由により60%以下にすることが好ましい。

【0030】（3）前記ペーストが塗布された多孔質集電体を加熱ローラプレスなどで加熱加圧を施すことにより前記正極素材を得る。

【0031】前述した方法では、帯状基材としてポリエチレンテレフタレート（PET）シートのような製膜用シートを用いても良い。この場合、前記製膜用シートに前述した塗工装置を用いてペーストを塗布し、乾燥した後、得られた非水電解液未含浸の正極層を前記製膜用シートから剥がし、前記正極層を多孔質集電体の両面に配置し、これらに加熱ローラプレスなどの加熱加圧を施すことにより加熱融着させ、前記正極素材を得る。前記多孔質集電体は、正極層との密着性を向上させるため、予めアンカー処理が施されていてもよい。

【0032】＜負極素材＞負極素材は、活物質、非水電解液を保持する機能を有するポリマー及び可塑剤を含む非水電解液未含浸の負極層が多孔質集電体に担持された構造を有する。

【0033】前記活物質としては、リチウムイオンを吸蔵・放出する炭素質材料を挙げることができる。かかる炭素質材料としては、例えば、有機高分子化合物（例えば、フェノール樹脂、ポリアクリロニトリル、セルロース等）を焼成することにより得られるもの、コークスや、メソフェーズピッチを焼成することにより得られるもの、人造グラファイト、天然グラファイト等に代表される炭素質材料を挙げることができる。中でも、アルゴンガスや窒素ガスのような不活性ガス雰囲気において、500℃～3000℃の温度で、常圧または減圧下にて前記メソフェーズピッチを焼成して得られる炭素質材料を用いるのが好ましい。

【0034】前記ポリマーは、非水電解液を保持する機能の他に結着機能を有していることが望ましい。かかるポリマーとしては、前述した正極素材で説明したものと同様な種類のポリマーを用いることができる。

【0035】前記可塑剤としては、前述した正極素材で説明したものと同様なものを用いることができる。

【0036】前記多孔質集電体には、例えば、銅または銅合金からなるメッシュ、エキスパンドメタル、パンチドメタル等を用いることができる。

【0037】＜電解質層素材＞電解質層素材は、非水電

解液を保持する機能を有するポリマー、可塑剤及び補強材を含み、非水電解液未含浸のシートである。

【0038】前記ポリマーは、非水電解液を保持する機能の他に結着機能を有していることが望ましい。かかるポリマーとしては、前述した正極素材で説明したものと同様な種類のポリマーを用いることができる。

【0039】前記可塑剤としては、前述した正極素材で説明したものと同様なものが用いられる。

【0040】前記補強材としては、例えば、シリカ、アルミナ等の粉末を用いることができる。かかる粉末は、繊維状のものを包含する。

【0041】(第2工程)負極素材の両面に電解質層素材を積層した後、前記各電解質層素材に正極素材を積層し、積層物を作製する。得られた積層物を加熱融着により一体化する。

【0042】(第3工程)前記積層物から前記可塑剤を例えば溶媒抽出により除去した後、非水電解液を含浸させ、外装材で密封することによりポリマーリチウム二次電池が得られる。

【0043】前記非水電解液は、非水溶媒に電解質を溶解することにより調製される。

【0044】前記非水溶媒としては、エチレンカーボネート(EC)、プロピレンカーボネート(PC)、ブチレンカーボネート(BC)、ジメチルカーボネート(DMC)、ジエチルカーボネート(DEC)、エチルメチルカーボネート(EMC)、γ-ブチロラクトン(γ-BL)、スルホラン、アセトニトリル、1,2-ジメトキシエタン、1,3-ジメトキシプロパン、ジメチルエーテル、テトラヒドロフラン(THF)、2-メチルテトラヒドロフラン等を挙げることができる。前記非水溶媒は、単独で使用しても、2種以上混合して使用しても良い。

【0045】前記電解質としては、例えば、過塩素酸リチウム(LiClO₄)、六フッ化リン酸リチウム(LiPF₆)、ホウ四フッ化リチウム(LiBF₄)、六フッ化砒素リチウム(LiAsF₆)、トリフルオロメタンスルホン酸リチウム(LiCF₃SO₃)等のリチウム塩を挙げることができる。

【0046】なお、前述した図1においては、正極素材の集電体として多孔質構造のものをを用いる例を説明したが、本発明に係る方法は、アルミニウムもしくはアルミニウム合金からなる金属薄膜の片面に非水電解液未含浸の正極層が担持された構造の正極素材にも適用することができる。

【0047】以上詳述したように本発明に係わるポリマーリチウム二次電池用正極素材の製造方法によれば、活物質及び非水電解液を保持する機能を有するポリマーを含むペーストを集電体あるいは製膜用シートに塗布するための塗工手段に前記ペーストを攪拌しながら供給することによって、塗布中に前記ペーストの粘度が上昇する

のを抑制することができる。その結果、長期間に亘って連続的にペーストを集電体もしくは製膜用シートに均一に塗布することができるため、ロスを削減することができると共に、正極素材の品質及び歩留まりを向上することができ、品質の優れた正極素材を量産性良く製造することができる。

【0048】また、本願発明の方法によると、前記ペースト中の活物質量を35~46重量%と多くした際にも塗布中にペースト粘度が上昇するのを抑制することができるため、高容量な正極素材を量産性良く製造することができる。

【0049】さらに、前記ペースト中の活物質量を35~46重量%とした際に、前記ペーストに含まれる溶媒の量を35~55重量%にすることによって、塗布中にペーストの粘度上昇を大幅に抑えることができるため、高容量な正極素材を製造する際の量産性を更に向上することができる。

【0050】ところで、ポリマーリチウム二次電池は、薄形化及び軽量化を図ることができるという特長を有する。ペーストを集電体もしくは製膜用シートに塗布する方法として、ペースト収容容器内のペーストを集電体あるいは製膜用シートに付着させ、前記ペーストが付着された集電体あるいは製膜用シートをスリットに通過させる方法がある。この方法は、比較的簡単で、ペーストを薄く塗布しても高精度で塗れるため、厚さの薄い非水電解液未含浸の正極層を形成するのに好適である。しかしながら、ペースト収容容器内のペーストに加わる振動を小さくする程、塗布厚さの精度が高くなるため、経時増粘するペーストを未攪拌供給で行う塗布方法では不安定をもたらすものである。

【0051】本願発明のように、活物質及び非水電解液を保持する機能を有するポリマーを含むペーストを調製した後、前記ペーストを攪拌しながら前記ペースト収容容器に供給し、前記容器内のペーストを集電体あるいは製膜用シートに付着させ、前記ペーストが付着された集電体あるいは製膜用シートをギャップを制御したスリットに通過させることによって、前記容器内のペーストに加わる振動を最小限に抑えつつ、塗布中にペースト粘度が上昇するのを抑制することができるため、長期間に亘って連続的にペーストを集電体もしくは製膜用シートに均一に、かつ高い精度で塗布することができる。その結果、高品質な正極素材を高い量産性で製造することができる。

【0052】

【実施例】以下、本発明に係わる実施例を図面を参照して詳細に説明する。

【0053】(実施例1)湿度が50%で、温度が25℃の空気中において、有機溶媒としてのアセトン39重量部に可塑剤としてのジブチルフタレート(DBP)

9.2重量部を溶解させた後、さらにVdF-HFP共

重合体粉末（共重合比VdF：HFPは88：12）5、4重量部を溶解させ、このアセトン溶液に活物質として組成式が LiCoO_2 で表されるリチウム含有コバルト酸化物42重量部及び導電性材料としてアセチレンブラック1、7重量部を添加し、混合攪拌して均一分散後、40メッシュのフィルターで濾過することにより凝集物を除去し、ペーストを調製した。

【0054】前記ペーストを前述した図2に示す塗工装置のペースト貯蔵タンク12内に収容し、攪拌羽根14によりペースト13を攪拌した。一方、PETシートからなる帯状基材22を巻きだし側フリーローラ19、バックロール17及び巻き取り側フリーローラ20を介し、搬送した。攪拌羽根14による攪拌を続行させながらタンク12内のペーストをポンプ15を用いてペースト収容容器16内に供給し、前記帯状基材22に前記ペースト13を付着させた。帯状基板22に付着されたペースト13はバックロール17とドクターブレード18とにより形成されたスリットを通過後、ドライヤーゾーン23を通過させることにより塗布ペーストの溶剤を除去し、重量が 162 g/m^2 （厚さ $127\text{ }\mu\text{m}$ ）の非水電解液未含浸の正極層を得た。なお、帯状基板の搬送速度は、巻き取り側駆動制御で 1 m/min に設定した。

【0055】引き続き、得られた正極層を集電体に配置し、これらに加熱ロールプレスを施すことにより加熱融着させ、正極素材を作製した。

【0056】（実施例2）ペースト中のアセトンの量を48重量部にすること以外は、前述した実施例1と同様にして正極素材を作製した。

【0057】（比較例1）PETシートからなる帯状基*

経時 (hrs)	攪拌初期	0.5	1.0	2.0	3.0	4.0	5.0
実施例1	6700	7000	7300	7300	7500	7100	7200
実施例2	5800	6000	6000	6200	6300	6100	6100
比較例1	9000	測定不可	測定不可	測定不可	測定不可	測定不可	測定不可
比較例2	7500	8500	9700	測定不可	測定不可	測定不可	測定不可

(*) 表中の値；B型粘度計による粘度値 ($\text{mPa}\cdot\text{s}$)

【0062】表1及び図3から明らかなように、ペーストを攪拌しながら塗工手段に供給する方法により得られる実施例1～2の正極素材は、待機中のペースト粘度上昇を12%以内に抑制することができる。これに対し、ペーストを攪拌せずに塗工手段に供給する方法により得られる比較例1の正極素材は、0.5時間後にペースト粘度が測定限界よりも高くなり、測定不可になった。また、ペースト中の溶媒量を比較例1に比べて多くするものの、ペーストを攪拌せずに塗工装置に供給する方法により得られる比較例2の正極素材は、2時間後にペースト粘度が測定限界よりも高くなり、測定不可になった。

【0063】また、図4から明らかなように、実施例1～2の正極素材は、塗工重量の変化率を $\pm 1.5\%$ 以内に抑えられることがわかる。これに対し、比較例1～2

*材22を巻きだし側フリーローラ19、バックロール17及び巻き取り側フリーローラ20を介し、搬送した。前述した実施例1で説明したのと同様なペーストを攪拌せずにポンプ15を用いてペースト収容容器16内に供給し、前記帯状基材22に前記ペースト13を付着させた。帯状基板22に付着されたペースト13はバックロール17とドクターブレード18とにより形成されたスリットを通過後、ドライヤーゾーン23を通過させることにより塗布ペーストの溶剤を除去し、重量が 162 g/m^2 （厚さ $127\text{ }\mu\text{m}$ ）の非水電解液未含浸の正極層を得た。なお、帯状基板の搬送速度は、巻き取り側駆動制御で 1 m/min に設定した。

【0058】引き続き、得られた正極層を集電体に配置し、これらに加熱ロールプレスを施すことにより加熱融着させ、正極素材を作製した。

【0059】（比較例2）ペーストとして実施例2で説明したのと同様なものを用いること以外は、前述した比較例1と同様にして正極素材を作製した。

【0060】実施例1～2及び比較例1～2の正極素材について、塗工を5時間を行った際のペースト貯蔵タンク内のペースト粘度をB型粘度計で測定すると共に、塗工重量を測定した。0.5、1、2、3、4、5時間後のペースト粘度を表1に、ペースト粘度変化率を図3に示す。また、0.5、1、2、3、4、5時間後の塗工重量変化率（目標塗工重量 162 g/m^2 を基準とする）を図4に示す。

【0061】

【表1】

の正極素材は、塗工が進行するに従って塗工重量が増加することがわかる。

【0064】

【発明の効果】以上詳述したように本発明によれば、塗布中のペーストの粘度上昇が抑制され、量産性に優れるポリマーリチウム二次電池用正極の製造方法を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に係る方法で製造される正極素材が用いられるポリマーリチウム二次電池を示す断面図。

【図2】本発明に係る方法で用いられる塗工装置の一例を示す概略図。

【図3】実施例1～2及び比較例1～2における待機時間とペースト粘度変化率との関係を示す特性図。

【図4】実施例1～2及び比較例1～2における塗工時

間と塗工重量変化率との関係を示す特性図。

【符号の説明】

12…ペースト貯蔵タンク、

13…ペースト、

14…攪拌機、

15…供給ポンプ、

* 16…ペースト収容容器、

17…バックロール、

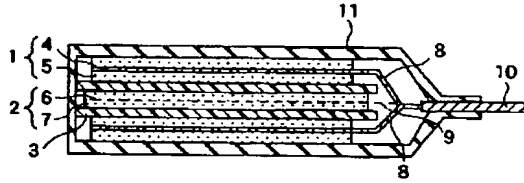
18…ドクターブレード、

19…巻きだし側フリーローラ、

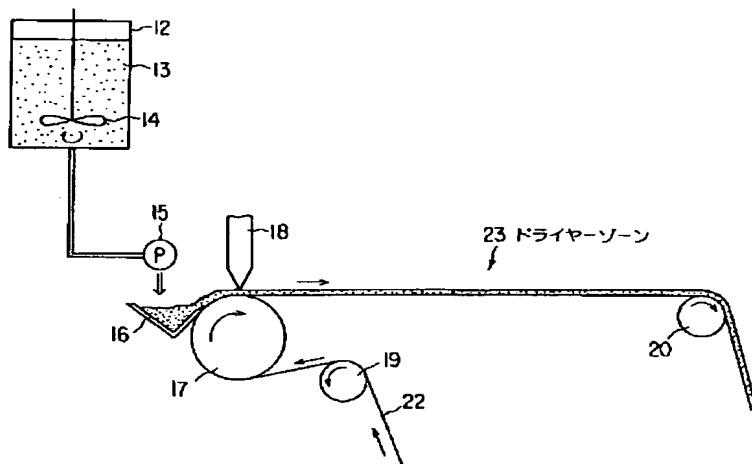
20…巻き取り側フリーローラ。

*

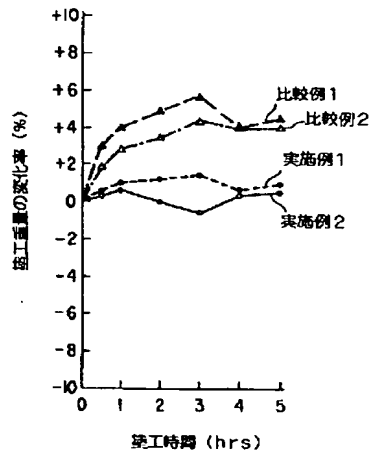
【図1】



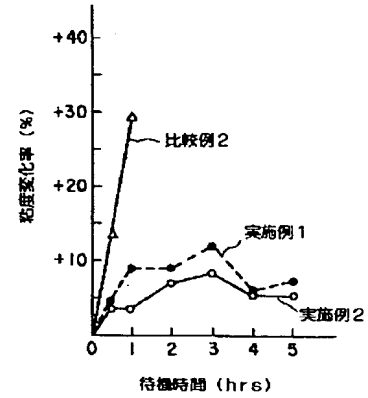
【図2】



【図4】



【図3】



フロントページの続き

(72)発明者 藤原 愛一郎
東京都品川区南品川3丁目4番10号 東芝
電池株式会社内
(72)発明者 加納 幸司
東京都品川区南品川3丁目4番10号 東芝
電池株式会社内

F ターム(参考) 5H003 AA08 BA03 BB04 BB05 BB11
BB14
5H014 AA04 BB06 BB08 EE01 EE05
EE08 EE10
5H029 AJ14 AK02 AK03 AK05 AL06
AL07 AL08 AM03 AM04 AM05
AM07 BJ04 BJ12 CJ08 CJ22
DJ07 EJ01 EJ12